

POWERED BY **Dialog**

**Plasticised thermoplastic (co)polyamide mats - contg hydrochloric or sulphuric acid (amine salts)  
as crystallinity-controlling agents**  
Patent Assignee: BASF AG

**Patent Family**

Patent Number	Kind	Date	Application Number	Kind	Date	Week	Type
DE 2424681	A	19751211				197551	B
FR 2272143	A	19760123				197611	
DE 2424681	B	19800221				198009	

**Priority Applications (Number Kind Date):** DE 2424681 A ( 19740521)

**Abstract:**

DE 2424681 A

Plasticised thermoplastic (co)polyamide materials contain 0.1-2 wt. %, based on total material, of hydrochloric or sulphuric acid, or an amine salt of these acids. The additive enables the properties of the plasticised (co)polyamide to be varied between finely crystalline, tough materials, when hydrochloric acid or one of its salts is used, and coarsely crystalline, brittle materials, when sulphuric acid or one of its salts is used. The latter materials can be easily comminuted.

Derwent World Patents Index

© 2005 Derwent Information Ltd. All rights reserved.

Dialog® File Number 351 Accession Number 1433602

RÉPUBLIQUE FRANÇAISE

INSTITUT NATIONAL  
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE

PARIS

⑪ N° de publication :  
(A n'utiliser que pour les  
commandes de reproduction).

**2 272 143**

A1

**DEMANDE  
DE BREVET D'INVENTION**

⑫

**N° 75 15821**

---

⑮ **Matières thermoplastiques à base de polyamides ou de copolyamides contenant des plastifiants.**

⑯ Classification internationale (Int. Cl.<sup>2</sup>). **C 08 L 77/00; C 08 K 3/16, 3/30.**

⑰ Date de dépôt ..... **21 mai 1975, à 15 h 25 mn:**

⑳ ㉓ ㉔ ㉕ Priorité revendiquée : **Demande de brevet déposée en République Fédérale d'Allemagne le  
21 mai 1974, n. P 24 24 681.9 au nom de la demanderesse.**

㉙ Date de la mise à la disposition du  
public de la demande ..... **B.O.P.I. — «Listes» n. 51 du 19-12-1975.**

---

㉚ Déposant : **Société dite : BASF AKTIENGESELLSCHAFT, résidant en République Fédérale  
d'Allemagne.**

㉛ Invention de :

㉜ Titulaire : *Idem* ㉚

㉝ Mandataire : **Robert Bloch. Conseil en brevets d'invention, 39, avenue de Friedland,  
75008 Paris.**

La présente invention concerne des matières thermoplastiques à base de polyamides ou de copolyamides contenant des plastifiants, et ayant des caractéristiques améliorées.

5 Lors de la préparation des polyamides et copolyamides contenant des plastifiants, on obtient, si l'on utilise comme plastifiants des amides de l'acide benzène-sulfonique, des matières tenaces et finement cristallisées ou des matières grossièrement cristallisées et peu tenaces. Il était par conséquent impossible de déterminer à l'avance laquelle de ces matières on obtiendrait  
10 par fusion d'un polyamide ou d'un copolyamide avec un alkylamide de l'acide benzène-sulfonique.

Etant donné le nombre croissant des applications, il est souhaitable d'obtenir un polyamide ou un copolyamide, contenant un plastifiant, qui soit tenace et mécaniquement stable. Dans  
15 d'autres cas, où un traitement par l'intermédiaire de granulés conduit à des articles qui ne sont pas soumis à des sollicitations mécaniques excessives, où dans les cas où on produit une augmentation de résistance mécanique par une opération d'étirage ultérieure, il est par contre souhaitable d'obtenir une matière  
20 fragile, à gros cristaux, qui est facile à concasser et qui ménage les couteaux des broyeurs à couteaux fixes et mobiles. Toutefois, dans un cas comme dans l'autre, il est nécessaire de ne pas laisser au hasard le soin de déterminer quelles seront les matières obtenues dans un cas donné.

25 L'invention vise donc à améliorer la préparation de polyamides contenant des plastifiants de manière à obtenir les caractéristiques qu'on désire, c'est-à-dire à pouvoir déterminer la structure, soit finement cristallisée, soit grossièrement cristallisée, du produit obtenu.

30 On a observé, chose étonnante, que ce problème peut être résolu si l'on ajoute aux matières à base de polyamides ou de copolyamides de petites quantités d'acide chlorhydrique, d'acide sulfurique ou de leurs sels d'amine. Les quantités à ajouter sont comprises de préférence entre 0,1 et 2% de la quantité de polyamide plastifié.  
35

L'expérience a montré que l'addition selon l'invention de chlorhydrates, donne des matières finement cristallisées et tenaces alors que l'addition d'hydrogénosulfates donne une matière grossièrement cristallisée. On a par conséquent la possibilité,

par un choix approprié de l'additif, d'obtenir à coup sûr les caractéristiques, qu'on désire.

Comme chlorhydrates appropriés, on peut citer à titre d'exemple les chlorhydrates de n-butylamine, de 2-éthyl-hexylamine, de cyclohexylamine, d'aniline, d'hexaméthylènediamine, et des composés analogues.

En ce qui concerne les hydrogénosulfates, on citera ceux de n-butylamine, de 2-éthyl-hexylamine, d'hexaméthylènediamine, de cyclohexylamine. Dans ces sels 1 ou 2 moles d'amine peuvent être associées à 1 mole d'acide sulfurique.

La préparation des matières premières à base de polyamides ou de copolyamides selon l'invention peut être réalisée par des procédés connus, par exemple par extrusion, dans des malaxeurs ou par délayage du plastifiant dans le polyamide fondu dans des récipients fermés. Il est avantageux de dissoudre ou de disperser tout d'abord, avant la préparation des matières, les additifs selon l'invention dans le plastifiant. En ce qui concerne les plastifiants destinés à la préparation des matières selon l'invention, on peut utiliser ceux couramment employés avec les polyamides et les copolyamides, de préférence ceux à base d'amides d'acides sulfoniques. On peut citer comme exemples de ces composés la n-butylamide de l'acide benzène-sulfonique, amide dérivée de l'acide benzène-sulfonique et de la n-butylamine, le n-hexylamide de l'acide benzène-sulfonique et le méthylamide de l'acide toluène-sulfonique. En outre, on peut utiliser avantageusement les esters de l'acide p-oxybenzoïque, par exemple le p-oxybenzoate de 2-éthyl-hexyle. Les matières selon l'invention peuvent éventuellement contenir d'autres additifs courants, par exemple des colorants, des pigments, des lubrifiants, des stabilisants, etc...

EXEMPLE 1 :- On mélange 20 g d'un copolyamide, préparé à partir de 60% de l'amide de l'hexaméthylène-diamine et de l'acide adipique et de 40% de caprolactame, avec 20 g du n-butylamide de l'acide benzène-sulfonique, auquel on a ajouté au préalable 0,2 g de chlorhydrate de n-hexylamine. On chauffe ensuite le mélange à 180°C dans un récipient clos pendant 2 heures, en agitant énergiquement et en faisant passer de l'azote. On obtient ainsi, après refroidissement à la température ambiante, une matière tenace, finement cristallisée.

EXEMPLE 2 :- On opère comme dans l'exemple 1, mais on remplace le chlorhydrate de n-hexylamine utilisé dans cet exemple

par 0,3 g de chlorhydrate de n-butylamine. On obtient un produit homogène, tenace et finement cristallisé.

5 Si l'on remplace le chlorhydrate de n-butylamine par 0,3g d'hydrogénosulfate de n-butylamine, on obtient un produit homogène, grossièrement cristallisé et friable.

En l'absence d'additif selon l'invention, c'est le hasard qui détermine le type de produit formé finement ou grossièrement cristallisé, ou intermédiaire entre ces deux formes cristallines. L'obtention d'un produit donné est impossible.

10 EXEMPLE 3 :- On mélange à la température ambiante 20 g du polyamide utilisé dans l'exemple 1 et 20 g de p-oxybenzoate de 2-éthyl-hexyle auquel on a ajouté au préalable 0,2 g d'hydrogénosulfate de butylamine et, ensuite, on chauffe ce mélange, en l'absence d'oxygène, à 190°C, en agitant, dans un récipient clos.  
15 On obtient ainsi, après refroidissement un produit homogène, friable, en gros cristaux.

EXEMPLE 4 :- On chauffe 70 kg d'un polyamide dérivé du lauro lactame, 30 kg de n-butylamide de l'acide benzène-sulfonique, et 0,2 kg d'hydrogénosulfate de n-butylamine à 200°C dans un autoclave d'où on a chassé l'oxygène. On maintient le mélange pendant 2 heures à cette température, en agitant énergiquement, puis on le coule dans des moules ouverts. On obtient, après refroidissement à la température ambiante, un produit grossièrement cristallisé, facile à concasser.

25 Si l'on recommence cette expérience avec du chlorhydrate de n-butylamine à la place d'hydrogénosulfate de n-butylamine, on obtient une matière tenace, finement cristallisée.

- REVENDEICATIONS -

1.- Matières thermoplastiques à base de polyamides ou de copolyamides contenant des plastifiants, caractérisées par le fait qu'elles contiennent comme additif 0,1 à 2% rapportés au poids total de matière, d'acide chlorhydrique, d'acide sulfurique ou des sels d'amines de ces acides.

2.- Procédé de préparation de matières thermoplastiques à base de polyamides ou de copolyamides finement cristallisées et contenant des plastifiants, caractérisé par le fait qu'on ajoute à ces matières 0,1 à 2% de leurs poids d'acide chlorhydrique ou d'un sel de l'acide chlorhydrique et d'une amine.

3.- Procédé de préparation de matières thermoplastiques à base de polyamides ou de copolyamides grossièrement cristallisées et contenant des plastifiants, caractérisé par le fait qu'on ajoute à ces matières 0,1 à 2% de leurs poids d'acide sulfurique ou d'un sel de l'acide sulfurique et d'une amine.